

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(1) N° de publication :

(A n'utiliser que pour les
commandes de reproduction).

2 397 468

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

N° 78 20861

(54) Procédé de préparation de revêtements protecteurs pour métaux et alliages métalliques destinés à être utilisés à températures élevées.

(51) Classification internationale (Int. Cl.²). C 23 C 9/00.

(22) Date de dépôt 12 juillet 1978, à 15 h 45 mn.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée : Demande de brevet déposée en Italie le 14 juillet 1977, n. 68.635 A/77
au nom de la demanderesse.

(41) Date de la mise à la disposition du public de la demande B.O.P.I. — «Listes» n. 6 du 9-2-1979.

(71) Déposant : Société dite : FIAT SOCIETA PER AZIONI, résidant en Italie.

(72) Invention de :

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Cabinet Beau de Loménie, 55, rue d'Amsterdam, 75008 Paris.

D

Vente des fascicules à l'IMPRIMERIE NATIONALE, 27, rue de la Convention — 75732 PARIS CEDEX 15

La présente invention concerne un procédé de formation d'un revêtement protecteur pour métaux et alliages métalliques, destinés à être utilisés à températures élevées.

L'utilisation de revêtements par diffusion pour protéger des pièces métalliques, fonctionnant à des températures élevées, de l'action destructrice de l'oxydation, de la corrosion, de l'érosion et du choc thermique, qui font partie des conditions normales de fonctionnement, est connue depuis plusieurs années. On a proposé, et en fait utilisé, de nombreux types de tels revêtements et ceux-ci contiennent en général de l'aluminium comme élément protecteur principal. La durée de vie de ces revêtements par diffusion à base d'aluminium dépend non seulement de leur épaisseur mais surtout de la résistance à la rupture de la couche d'oxyde protectrice qui se forme à la surface. Si on se réfère à l'application de tels revêtements à la protection de pales de turbines, cette résistance est devenue de plus en plus critique avec la tendance continue à augmenter les températures de fonctionnement des turbines à gaz.

Le procédé généralement utilisé pour la préparation de revêtements par diffusion à base d'aluminium est dans ce cas un procédé de cémentation. Ce procédé consiste à immerger la pièce à revêtir dans une poudre contenant le matériau protecteur, une poudre inerte et un agent activant, puis à soumettre le tout, en atmosphère fermée, à un traitement thermique, de façon à provoquer la diffusion du revêtement dans la surface de la pièce. Ce procédé présente plusieurs inconvénients, dont le plus important est l'impossibilité pratique de revêtir les surfaces internes de cavités présentant des ouvertures d'accès très étroites, telles que les cavités de pales de turbines refroidies de façon interne.

En outre, il est pratiquement impossible d'automatiser le procédé de cémentation et on rencontre des difficultés en raison du revêtement partiel de pièces de forme complexe et du gaspillage de matériau.

La présente invention concerne un procédé de revêtement de métaux et/ou d'alliages métalliques, qui est facile à mettre en œuvre, peu coûteux et qui évite au moins certains des inconvénients cités ci-dessus. L'invention concerne également des revêtements à base d'aluminium pour pièces, présentant une résistance plus élevée à haute température.

L'invention concerne un procédé de formation de revêtement par

diffusion d'un métal protecteur, sur une pièce de métal ou d'alliage métallique, selon lequel on revêt la pièce avec une composition de revêtement comprenant une suspension du métal protecteur dans un véhicule liquide, puis on chauffe la pièce revêtue dans une atmosphère non oxydante pour provoquer la diffusion du métal protecteur dans la surface de la pièce. Le métal protecteur utilisé dans le procédé selon l'invention est de préférence constitué par de l'aluminium, ou contient de l'aluminium, mais on peut améliorer les propriétés à haute température de ces revêtements en ajoutant du chrome et/ou de petites quantités de métaux de terre rare.

L'utilisation de métaux de terre rare pour améliorer les propriétés de ces revêtements résulte de l'observation expérimentale que de petites quantités de tels métaux améliorent de façon importante la résistance des alliages haute température à l'oxydation.

On a en fait montré que l'yttrium est capable d'augmenter l'adhérence des couches d'oxyde d'aluminium formées sur les alliages aluminisés de types Fe-Cr ou Co-Cr-Al. Le mécanisme de cette action n'est pas entièrement clair, mais son effet constitue la base de son utilisation pour des revêtements effectués selon le procédé de l'invention pour améliorer la résistance à l'écaillage des couches de surface, par dégradation par oxydation ou par corrosion, et pour augmenter par conséquent la durée de vie du matériau revêtu.

On prépare de préférence la composition ou la "suspension de revêtement" en mélangeant des poudres d'aluminium et de chrome, d'aluminium et d'yttrium, ou d'aluminium, de chrome et de cérium, dans un véhicule liquide organique, dans un conteneur non polluant.

Les métaux employés dans la suspension de revêtement selon l'invention sont de préférence sous la forme de poudres, présentant une taille de particules comprise entre 0,5 et 10 μ , et sont de préférence combinés avec un agent activant, tel qu'un halogénure d'ammonium ou de métal alcalin, et éventuellement également, une poudre inerte telle que l'alumine, un liant ou un agent de suspension, et un diluant. Après revêtement d'une pièce avec la suspension résultante, par immersion ou par pulvérisation, on effectue le traitement thermique par diffusion, en atmosphère fermée, à une température comprise entre 900 et 1100°C, pendant 1 à 5 heures, selon la composition du substrat à revêtir. On peut de cette manière obtenir des revêtements présentant des épaisseurs comprises entre 40 et 120 μ .

L'utilisation d'éléments de terre rare dans le procédé décrit ici, et en général pour la formation de revêtements par diffusion, implique qu'il soit possible d'obtenir des poudres de ces éléments sous une forme suffisamment fine pour assurer une bonne dispersion dans la suspension et par conséquent leur distribution homogène dans le revêtement par diffusion résultant.

Il n'est pas possible de trouver dans le commerce des poudres d'yttrium ou de cérium présentant une taille de particules suffisamment fine pour le moment, et il est très difficile d'obtenir ces poudres par broyage. Une manière de surmonter ce problème et d'obtenir, dans chaque cas, des poudres présentant des caractéristiques contrôlées et une activité considérable, consiste à préparer de l'hydrure d'yttrium ou de cérium à partir de copeaux métalliques et de les broyer pour obtenir une poudre fine, présentant une taille de particules inférieure à 10μ , et utiliser ces copeaux broyés tels quels pour former la suspension de revêtement. En utilisant les hydrures, on est sûr de pouvoir obtenir l'yttrium et le cérium sous une forme élémentaire à la température de traitement.

Comme exemple d'un procédé de préparation d'hydrure d'yttrium ou de cérium dans ce but, on citera le procédé suivant : on traite thermiquement sous vide (inférieur à 10^{-4} mm/Hg) des copeaux d'yttrium ou de cérium, dans un four, à une température de 600°C , pendant 1 heure ; on introduit ensuite de l'hydrogène (teneur en OH : 10 ppm) pour amener la pression dans le four jusqu'à la pression atmosphérique, la température étant portée à 750°C pendant 2 heures. On peut facilement broyer les hydrures d'yttrium et de cérium ainsi obtenus dans un solvant organique, jusqu'à la taille de grains souhaitée (diamètre = $0,5$ à 10μ), ces hydrures ayant respectivement les compositions suivantes : $\text{YH}_{2,5}$ et $\text{CeH}_{2,3}$.

On comprendra mieux l'invention à l'aide des exemples non limitatifs suivants.

Exemple 1

Après dégraissage par du trichloroéthylène dans une machine à nettoyer fonctionnant aux ultrasons, et traitement au jet de sable, on traite par un mélange chrome-aluminium, différentes pièces de super alliages à base de nickel (vendus sous les noms de marques "Hastelloy X", "Inconel 738 LC" et "Nimonic 90"), sous la forme d'échantillons d'essai prismatiques, présentant chacun une cavité interne de 1,5 mm de diamètre

de la façon suivante :

On revêt tout d'abord les échantillons d'essai par immersion dans une suspension ou une bouillie épaisse présentant la composition en poids suivante :

5 chrome (taille moyenne de particules 2 μ) 76 %
aluminium (taille moyenne de particules 2 μ) 4 %
chlorure d'ammonium (taille moyenne de particules 5 μ) 5 %
acétate de cellulose dissous dans de l'acétone, dans un rapport 1:4, 15 %.

10 Dans cette composition, le chlorure d'ammonium agit comme un agent activant et l'acétate de cellulose comme un agent de suspension, de telle sorte que la suspension de revêtement soit effectivement une laque.

15 On effectue le revêtement de façon à obtenir une densité de revêtement de 75 mg/cm sur les pièces d'essai.

La première couche est suivie par une seconde couche de 25 mg/cm, d'une suspension de revêtement différente présentant la composition en poids suivante :

20 aluminium (taille moyenne de particules 2 μ) 80 %
chlorure d'ammonium (taille moyenne de particules 5 μ) 5 %
acétate de cellulose, dissous dans de l'acétone, dans un rapport de 1:4, 15 %.

25 On sèche ensuite les échantillons d'essai, puis on les soumet à un traitement thermique, en atmosphère inerte, à une température de 1000°C pendant 3 heures, pour permettre la diffusion du métal à partir des revêtements dans les surfaces des pièces d'essai, les couches de diffusion obtenues présentant une épaisseur comprise entre 50 et 90 μ .

30 On étudie la qualité des revêtements résultants en ce qui concerne l'oxydation, le choc thermique et la corrosion.

35 On étudie la résistance à l'oxydation en exposant les échantillons d'essai revêtus à l'air, à une température de 1100°C pendant 500 heures. On étudie la résistance à la fatigue thermique en chauffant les échantillons à l'air, selon des cycles allant de 200 à 1200°C, pendant 1500 cycles d'essai, et on étudie la résistance à la corrosion en exposant les échantillons à un flux de gaz de combustion, dérivés d'huile diesel riche en soufre et dopée par de l'anhydride de vanadium et du chlorure de sodium à 950°C pendant 500 heures.

Tous les échantillons ayant subi ces essais présentent une

perte de poids inférieure à 2 mg/cm.

Exemple 2

On revêt des échantillons d'essai, similaires en taille, en forme et en composition à ceux de l'exemple 1, par une couche de 5 75 mg/cm d'une suspension présentant la composition en poids suivante :

chrome (taille moyenne de particules 2 μ) 77 %

aluminium (taille moyenne de particules 2 μ) 4 %

hydrure d'yttrium (taille moyenne de particules 2 μ) 4 %

acétate de cellulose dissous dans de l'acétone, dans un

10 rapport de 1:4, 15 %

On applique ensuite une deuxième couche de 25 mg/cm, de même composition que la deuxième couche de l'exemple 1.

On effectue ensuite un traitement de diffusion thermique, en atmosphère inerte, à une température de 1000°C pendant 5 heures.

15 On soumet les échantillons d'essai aux mêmes essais que ceux décrits dans l'exemple 1, et on enregistre des pertes pondérales inférieures à 1 mg/cm.

Exemple 3

Pour étudier la possibilité de revêtir les surfaces internes 20 de cavités de refroidissement de pales de turbines aéronautiques à gaz, ainsi que d'ouvertures de petits diamètres, comme dans les exemples 1 et 2, on revêt, par le procédé selon l'invention, des cavités formées par microsoudage dans des pales de turbines d'"Inconel 100" pour machines aéronautiques.

25 La suspension utilisée pour revêtir la pale présente la composition en poids suivante :

aluminium (taille de particules 2 μ) 34 %

Al_2O_3 (taille de particules 1 μ) 47 %

chlorure d'ammonium (taille de particules 5 μ) 4 %

30 acétate de cellulose dissous dans de l'acétone, dans un rapport de 1:4, 15 %.

On rend cette suspension plus fluide en ajoutant en continu de l'acétone pour permettre la dispersion de la suspension dans les cavités des pales, par l'intermédiaire de perforations dans les corps des pales, et on maintient le taux de suspension dans les cavités constant jusqu'à ce qu'on obtienne une couche de 60 mg/cm.

35 On traite thermiquement la pale ainsi revêtue, en atmosphère inerte, à 1000°C pendant 3 heures, et après nettoyage dans un appareil

à ultrasons, on effectue un second traitement thermique à 1100°C pendant 1 heure.

Par analyse métallographique des pales revêtues par diffusion obtenues, on observe un revêtement continu et homogène sur toute 5 la section droite et sur toute la longueur de la cavité de pale.

Il est entendu que l'invention n'est pas limitée aux modes de réalisation décrits ci-dessus et que l'homme de l'art peut y apporter diverses modifications et divers changements sans toutefois s'écartier du cadre et de l'esprit de l'invention.

REVENDICATIONS

1. Procédé de formation d'un revêtement par diffusion d'un métal protecteur sur une pièce de métal ou d'alliage métallique, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes suivantes : revêtement de la pièce par une composition de revêtement comprenant une suspension du métal protecteur dans un véhicule liquide, puis traitement thermique de la pièce revêtue dans une atmosphère non oxydante, pour provoquer la diffusion du métal protecteur dans la surface de la pièce.
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le métal protecteur est constitué par de l'aluminium ou comprend de l'aluminium.
3. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que le métal protecteur contient du chrome et/ou une terre rare.
4. Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que la terre rare est le cérium ou l'yttrium.
5. Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que la cérium ou l'yttrium se trouvent sous la forme de l'hydrure respectif.
6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 3, 4 ou 5, caractérisé en ce que le métal ou l'hydrure de métal se trouve sous la forme d'une poudre, présentant une taille moyenne de particules comprise pratiquement entre $0,5 \mu$ et 10μ .
7. Procédé selon la revendication 3 ou 4, caractérisé en ce que la composition de revêtement comprend un halogénure d'ammonium ou de métal alcalin comme agent activant.
8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que la composition de revêtement comprend en outre une charge inerte.
9. Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce que la charge inerte est l'oxyde d'aluminium.
10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisé en ce qu'on prépare la composition de revêtement en mélangeant les constituants secs, sous la forme de poudres, dans un véhicule liquide organique dans un récipient non polluant.
11. Procédé selon la revendication 10, caractérisé en ce que ledit véhicule liquide organique est de l'acétone contenant de l'acétate de cellulose.
12. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, caractérisé en ce qu'on applique la composition de revêtement par immersion ou par pulvérisation.

13. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, caractérisé en ce qu'on effectue le traitement thermique de diffusion à une température comprise entre 900 et 1100°C.
14. Procédé selon la revendication 13, caractérisé en ce qu'on effectue le traitement thermique de diffusion pendant 1 à 5 heures.
- 5 15. Pièce de métal ou d'alliage métallique revêtue, caractérisée en ce qu'on effectue le revêtement par un procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 14.

